

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-070558

(43)Date of publication of application : 23.03.1993

(51)Int.Cl. C08G 59/14
C08G 59/18
C08L 63/00
C08L101/00
C09D163/00
G03F 7/027
H05K 3/06

(21)Application number : 03-262668 (71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 13.09.1991 (72)Inventor : IDE KAZUHIKO

KIKUCHI AKIRA
URAKI HISATSUGU
NAKAMURA TADASHI
YAMAMOTO MASAKO

(54) MODIFIED EPOXY RESIN AND CURABLE RESIN COMPOSITION CONTAINING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a modified epoxy resin prep'd. by carboxylating an epoxy resin, a water-sol. modified epoxy resin prep'd. by neutralizing carboxyl groups of the modified epoxy resin with a basic material, and curable resin compsns. contg. those resins.

CONSTITUTION: An alcoholic hydroxyl group of an epoxy resin having an epoxy equivalent of 150-10,000 and at least 1.0 glycidyl group and at least 1.0 alcoholic hydroxyl group on average in the molecule is reacted with an acid anhydride to semiesterify the anhydride, giving a modified epoxy resin. 20-100mol% of the carboxyl groups of the modified epoxy resin are neutralized with a basic material to give a water-sol. modified epoxy resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-70558

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 59/14	NHF	8416-4 J		
59/18	MLE	8416-4 J		
C 08 L 63/00	NHN	8416-4 J		
101/00	L T A	7167-4 J		
C 09 D 163/00	P J M	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数5(全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-262668	(71)出願人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22)出願日 平成3年(1991)9月13日	(72)発明者 井出 和彦 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
	(72)発明者 菊池 明 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
	(72)発明者 浦木 久嗣 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 変性エポキシ樹脂及びそれを用いた硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】本発明は、エポキシ樹脂にカルボキシル基を導入した変性エポキシ樹脂及び該カルボキシル基を塩基性物質により中和してなる水溶性変性エポキシ樹脂及びこれらを含有してなる硬化性樹脂組成物を得ることである。

【構成】エポキシ当量が150～10000で分子内に平均1.0個以上のグリシジル基及び1.0個以上のアルコール性水酸基を有するエポキシ樹脂中の前記アルコール性水酸基と酸無水物の反応に基づく半エステル化変性物である変性エポキシ樹脂及び該変性エポキシ樹脂中のカルボキシル基の20～100モル%を塩基性物質により中和してなる水溶性変性エポキシ樹脂である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ当量が150～10000で分子内に平均1.0個以上のグリシジル基及び1.0個以上のアルコール性水酸基を有するエポキシ樹脂中の前記アルコール性水酸基と酸無水物の反応に基づく半エステル化変性物である変性エポキシ樹脂。

【請求項2】 エポキシ当量が150～10000で分子内に平均1.0個以上のグリシジル基及び1.0個以上のアルコール性水酸基を有するエポキシ樹脂中の前記アルコール性水酸基と酸無水物の反応に基づく半エステル化変性物中のカルボキシル基の20～100モル%を塩基性物質により中和してなる水溶性変性エポキシ樹脂。

【請求項3】 (A) 特許請求項1及びまたは特許請求項2記載の変性エポキシ樹脂を樹脂固形分中5～80重量%、(B) 分子内に加熱により硬化し得る官能基を含有する樹脂および/または化合物を樹脂固形分中20～95重量%の範囲で含有してなることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 特許請求項2記載の変性エポキシ樹脂を樹脂固形分中5～80重量%；(B) 分子内に加熱により硬化し得る官能基を含有する樹脂および/または化合物を樹脂固形分中20～95重量%の範囲で含有してなることを特徴とする水性硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 樹脂固形部中に、特許請求項1記載の変性エポキシ樹脂を5～50重量%、放射線の照射により硬化皮膜の形成が可能な樹脂及びまたは化合物を50～95重量%の範囲で含有してなり、アルカリ性水溶液により現像可能であることを特徴とする放射線硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エポキシ樹脂にカルボキシル基を導入した変性エポキシ樹脂及び該カルボキシル基を塩基性物質により中和してなる水溶性変性エポキシ樹脂及びこれらを含有してなる硬化性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、金属等の基材に良好な密着性を示し、また良好な耐久性を有する硬化被膜を与える塗料用樹脂組成物に関する、また良好な基材密着性及び耐久性を有する画像を形成し得るアルカリ性水溶液により現像が可能な放射線硬化性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、省資源・環境保全の見地から塗料等の水性化が望まれている。金属塗装用の皮膜形成樹脂として水性アクリル系樹脂、水性ポリエステル系樹脂、水性エポキシ樹脂を、また、メラミン等を硬化剤として用いるものが広く知られている。通常用いられる水性アクリル、水性ポリエステル系樹脂は、樹脂骨格中にカルボキシル基を導入し、これを三級アミン等で中和するこ

とにより水溶性、硬化塗膜の耐水性を実現しているものである。また、皮膜に十分な基材密着性を付与するためには、通常エポキシ樹脂が併用されている。エポキシ樹脂を水性塗料用樹脂として用いる例は多く知られているが、特にグリシジル基を二級アミンあるいはリン酸等により変性を行なった後、適当なカウンターイオンにより中和し水溶化して得た変性エポキシ樹脂が密着性の向上に有効であることが知られている。

【0003】

10 【発明が解決しようとする課題】 前述したような変性エポキシ樹脂を密着性付与成分として塗料中に配合した場合、良好な密着性を示す硬化皮膜を得られるものの、塗料の保存安定性、変性樹脂溶液の着色等に問題があった。例えば、二級アミン類によりエポキシ樹脂中のグリシジル基を変性した場合、適当なアニオンにより四級塩化し水溶性エポキシ樹脂を得る事ができるが、得られた変性エポキシ樹脂溶液は茶褐色に着色しているばかりではなくこの着色は加熱硬化処理により更に進行する事が知られており、クリア塗料あるいは淡色系塗料等に適用した場合、色調に問題を生じる場合がある。また、このような変性エポキシを用いた場合、塗料の保存安定性が劣る場合がある。すなわち、通常のポットライフ試験実施中に粘度の上昇がみられたり、硬化皮膜の密着性が発現されなくなったりする場合がある。また、放射線硬化性コーティング剤に目を転じると、従来、エポキシ樹脂の添加により密着性の改良が図れることが知られていたが、近年の水現像化への要求に際して現像不良等の問題が発生することがあった。本発明者は、上記の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、良好な基材密着性を示し、着色がほとんど見られず、経時変化が低減された、硬化が可能で水溶化することもできる新規な変性エポキシ樹脂を見いだし、また、これを用いることにより密着性が改良され水溶化することも可能な硬化性樹脂組成物を見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記のような課題を解決するため、以下の変性エポキシ樹脂の提供を行うものである。すなわち、エポキシ当量が150～10000で分子内に平均1.0個以上のグリシジル基及び1.0個以上のアルコール性水酸基を有するエポキシ樹脂中の前記アルコール性水酸基と酸無水物の反応に基づく半エステル化変性物である変性エポキシ樹脂及び該変性エポキシ樹脂中のカルボキシル基の20～100モル%を塩基性物質により中和してなる水溶性変性エポキシ樹脂を提供するものである。

【0005】 本発明は、また前述した変性エポキシ樹脂または前述した水溶性変性エポキシ樹脂を樹脂固形分中5～80重量%および分子内に加熱により硬化し得る官能基を含有する樹脂および/または化合物を樹脂固形分中20～95重量%の範囲で含有してなることを特徴と

する硬化性樹脂組成物、前述した水溶性変性エポキシ樹脂を樹脂固形分中5～80重量%および分子内に加熱により硬化し得る官能基を含有する樹脂および／または化合物を樹脂固形分中20～95重量%の範囲で含有して成ることを特徴とする水性硬化性樹脂組成物及び、樹脂固形分中に前述した変性エポキシ樹脂を5～50重量%，放射線の照射により硬化皮膜の形成が可能な樹脂及びまたは化合物を50～95重量%の範囲で含有して成ることを特徴とするアルカリ性水溶液により現像可能な放射線硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0006】本発明の変性エポキシ樹脂は、酸無水物基へのアルコール性水酸基の付加を利用するものであるため、反応が迅速かつ化学量論的に進行するため、変性中の副反応の進行が実質的に無視でき、また変性の制御・設計が容易であるため、これを利用する用途に適した変性エポキシ樹脂を容易に得ることが可能である。また、エポキシ樹脂内のグリシジル基を変性に用いないため、変性物の安定性、硬化性に優れるものを得ることができるものである。また、本発明の変性エポキシ樹脂はアルカリ性物質により中和する事により容易に水溶性を付与することが可能であり、また前述したように変性樹脂の設計が容易であるために酸価の調整も大きい自由度で容易に行なうことが可能である。これらの変性エポキシ樹脂を硬化成分として単独に用いた場合には、側鎖にカルボキシル基あるいはその塩のようなグリシジル基と反応可能な基を有するため、加熱により容易に硬化物を得ることができる。本変性エポキシ樹脂の上述したような特性は、これを樹脂組成物の一として用いた場合にも発現されるものである。

【0007】本発明において用いられるエポキシ樹脂としては、分子内に平均1.0個以上のアルコール性水酸基を有しておりエポキシ当量が150～10000の範囲内にあるものであれば特に制限はなく、例としてビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等のいわゆるグリシジルエーテル系エポキシ樹脂を用いる事ができるが、これらに限定されるものではない。ここで、エポキシ樹脂中に存在するべきアルコール性水酸基は、グリシジル基とビスフェノール系化合物の付加に由来するものであっても、またグリシジル基への水分子の付加に由来するものであっても良い。エポキシ樹脂は要求される官能基密度、軟化温度、溶解性・相溶性等によって適宜選択して適当なエポキシ樹脂を持つものを用いるべきである。エポキシ樹脂は、市販されているものをそのまま使用する事ができ、単独あるいは2種類以上の混合物として用いる事もできる。

【0008】また、本発明で用いられる酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、アルケニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジ

ック酸、無水メチルナジック酸、等で例示される環状脂肪族酸無水物、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物等で例示される脂肪族酸無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、等で例示される芳香族酸無水物等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。これらの酸無水物は単独で用いることもできるが、2種類以上の酸無水物を併せて用いることもできる。

【0009】本発明を特徴づけるハーフエステル化エポキシ樹脂は、基本的にエポキシ樹脂中に存在するアルコール性水酸基の酸無水物基への付加によるエステル結合及びカルボン酸の生成によるものである。水により加水分解した酸無水物すなわちカルボン酸は、エポキシ樹脂中のアルコール性水酸基との反応性が著しく低下することが知られており、従って水の存在は本発明の変性エポキシ樹脂の生成には不都合なものである。市販のエポキシ樹脂中には一般に水分が含有されており、この水分に起因する遊離カルボン酸の生成が好ましくない場合には、必要に応じて脱水処理を行っても良い。脱水処理の方法には特に制限はないが、用いるエポキシ樹脂の軟化温度が150℃程度以下である場合には、エポキシ樹脂を溶融させて水の沸点以上に昇温し脱水を行うことができる。

【0010】また、エポキシ樹脂に適当な溶媒を添加あるいはエポキシ樹脂を適当な溶媒の溶液とし加熱により共沸脱水を行うこともできる。この時用いる溶媒としては、グリシジル基、アルコール性水酸基と反応しないものであり、共沸脱水に適したものであれば特に制限なく用いることができる。脱水を行う温度は、特に制限はないが150℃以下で行なうことが好ましい。これ以上の温度で加熱を続けた場合、エポキシ樹脂中に存在する水により開環したグリシジル基を起点とした高分子化反応が進行する場合がある。また脱水する場合に、必要に応じて系を減圧し脱水温度を低くしても良い。

【0011】エポキシ樹脂中のアルコール性水酸基と酸無水物の反応は、アミン類、有機金属等のいわゆる硬化促進剤が存在するとカルボキシル基のグリシジル基への付加が進行するため、触媒あるいは硬化促進剤を用いないで行う。反応温度は、酸無水物の種類にもよるが、通常、80～150℃程度の温度で進行せしめることが好ましい。温度が低すぎると、ハーフエステル化反応の速度が低すぎると前述したグリシジル基とカルボン酸の反応あるいは水により開環したグリシジル基を起点とした高分子化反応が進行するため、好ましくない。この反応は、用いるエポキシ樹脂の軟化温度が前述した好ましい反応温度範囲よりも低い場合には無溶剤にて行なうことができる。

【0012】また、用いるエポキシ樹脂の軟化温度に関わらず適当な溶媒を用いて行なうことができる。この時用いる溶媒としては、グリシジル基、アルコール性水酸基

と反応しないものであれば特に制限なく用いることができ、本変性エポキシ樹脂の使用方法に適した方法を選択して行うべきである。

【0013】上記のようにして分子内にカルボキシル基を有するエポキシ樹脂を得ることができるわけであるが、これを、塩基性物質により中和することにより水溶性変性エポキシ樹脂を得ることができる。ここで用いられる塩基性物質としては、グリシジル基と反応するようなもの、例えばアンモニア、一級アミン類、二級アミン類等でなければ特に制限はないが、得られる水溶性変性エポキシ樹脂の粘度上昇を抑える必要がある場合には一価の塩基を用いることが好ましい。また、加熱によりカルボン酸を中和している対イオンを揮散させ耐水性を向上させる必要がある場合には、三級アミン類等を用いることが好ましい。変性エポキシ樹脂中に存在するカルボキシル基は、その20~100モル%を上記説明した塩基性物質により中和せしめて水溶性変性エポキシ樹脂とする事が好ましい。中和が20%以下であると十分な水溶性が得られない場合がある。

【0014】前述したような変性エポキシ樹脂及び水溶性変性エポキシ樹脂を、加熱により硬化し得るような官能基を含有する樹脂または化合物と併用することにより、良好な密着性、良好な硬化性を有する樹脂組成物とすることができる。また、本発明の水溶性変性エポキシ樹脂と加熱により硬化し得るような官能基を含有する樹脂または化合物と併用することにより良好な密着性、良好な硬化性を有する水性硬化性樹脂組成物とすることができる。

【0015】ここで用いられる加熱により硬化し得るような官能基を含有する樹脂または化合物としては例として、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、アミノプラスチック類等が例示されるが、これらに限定されるものではない。また、これらの熱硬化性樹脂あるいは化合物は単独あるいは2種類以上の混合物として用いることができる。これらの熱硬化性樹脂あるいは化合物は必然的に加熱により硬化可能な官能基を分子内に有するものであるが、このような官能基としては例として、水酸基、カルボキシル基、グリシジル基、メチロール基、アクリルアミド誘導体、アクリル基、メタクリル基、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの官能基は、1種類以上存在させることができる。

【0016】以上例示して説明した熱硬化性樹脂あるいは化合物に適当な水溶性を付与し本発明の水溶性変性エポキシ樹脂と併用することにより水性硬化性樹脂組成物とすることができます。

【0017】また、本発明の変性エポキシ樹脂を、放射線により硬化皮膜の形成が可能な樹脂及びまたは化合物と混合することによりアルカリ性水溶液により現像可能な放射線硬化性樹脂組成物を得ることができる。ここで

用いられる放射線により硬化皮膜の形成が可能な樹脂としては、放射線により可能な官能基、すなわちアクリル基、メタクリル基、ビニル基等のエチレン性 α 、 β -不飽和二重結合を有する官能基側鎖に有する樹脂であれば特に制限はなく、アクリル系樹脂等が樹脂設計の自由度の広さから好適に用いられる。

【0018】また、放射線により硬化皮膜の形成が可能な化合物としては、通常紫外線硬化性塗料等に用いられる多官能アクリレートあるいは多官能メタクリレート等を好適に用いることができる。このような放射線により硬化皮膜の形成が可能な樹脂及びまたは化合物30~95重量%に本発明の一部を構成するところの変性エポキシ樹脂の5~70重量%を併用することによりアルカリ水溶液による現像性すなわち非硬化部の除去が可能となるものである。

【0019】これは、該変性エポキシ樹脂が分子内に有するカルボキシル基がアルカリ現像液中の塩基により塩となるため水溶性となり、非硬化部の現像が可能となるものである。樹脂固形分中該変性エポキシ樹脂の含有率が5重量%以下であると、硬化部分の密着性、耐久性が低下するため好ましく、また70重量%よりも多いと放射線による硬化性が低下し、良好な画像を得ることが困難となるため好ましくない。また、放射線により硬化皮膜の形成が可能な樹脂及びまたは化合物の含有率が30重量%よりも少ない場合にも良好な画像を形成することが困難となるため好ましくなく、該樹脂または化合物の含有率が95重量%よりも多いと硬化部分の密着性、耐久性が低下するため好ましくない。

【0020】このような放射線硬化性樹脂組成物を硬化する方法としては、紫外線の照射、電子線の照射、 γ 線の照射等により行うことができる。以上に説明した硬化性樹脂には必要に応じて適当な溶媒、光硬化開始剤、レベリング剤、消泡剤、滑り剤、染料・顔料等の着色剤、各種フィラー類等の添加剤を加えることができる。

【0021】また、本発明の硬化性樹脂組成物のコーティング方法は特に制限はなく、ロールコート、スプレー、コート、ディップコート、刷毛塗り、シルクスクリーン塗装、フローコート等の方法が適用できる。また、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化条件は、熱硬化の場合、150~250℃程度の温度範囲で10秒~10分間程度の時間で、また紫外線により硬化する場合には10~1000mJ/cm²の照射エネルギーで、また、電子線により硬化を行う場合には加速電圧150~300kV、照射線量5~200kGyで行うことができる。

【実施例】

【0022】以下実施例を示し本発明を説明するが、これにより本発明は何等制限を受けるものではない。なお、例中、「部」はすべて重量部を表す。

【0023】実施例1

50 搅拌装置付き反応容器に、エポキシ当量950のビスフ

エノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製 エピコート1004）646部、メチルエチルケトン100部を入れ、約80℃に加熱し、エポキシ樹脂を溶解させる。完全に溶解したら乾燥空気を導入し、水とメチルエチルケトンを溜出させる。その後に温度を110℃に昇温し、無水トリメリット酸131部を添加しこの温度を保って約4時間反応を続け、酸価約100（mg KOH/g）の変性エポキシ樹脂を得た。

【0024】実施例2

攪拌装置付き反応容器に、エポキシ当量475のビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製 エピコート1001）590部、メチルエチルケトン100部を入れ、約80℃に加熱し、エポキシ樹脂を溶解させる。完全に溶解したら乾燥空気を導入し、水とメチルエチルケトンを溜出させる。その後に温度を100℃に昇温し、ポリアゼライン酸無水物170部を添加しこの温度を保って約4時間反応を続け、酸価約75（mg KOH/g）の変性エポキシ樹脂を得た。60℃まで冷却し、ジメチルエタノールアミン67部を添加し、水溶性変性エポキシ樹脂を得た。

【0025】実施例3

攪拌装置付き反応容器に、エポキシ当量950のビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製 エピコート1004）690部、ポリアゼライン酸無水物42部を入れ、約110℃に昇温し、エポキシ樹脂及び酸無水物を溶解させ、この温度を保って約4時間反応を続け、酸価が約20（mg KOH/g）となったところでn-ブタノール300部を添加し、溶解させながら冷却する。60℃以下に冷却したら、アクリル樹脂（ジョンソンポリマー社製 ジョンクリル586）の固体分626部及びメラミン樹脂（日立化成社製 メラン22）474部を添加し、不揮発分が60重量%となるようにn-ブタノールで希釈し、樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液をスズめっき鋼板に、ロールコータを用い乾燥塗膜厚が10μmとなるように、200℃5分間焼き付けを行ない、物性試験を行い、その結果を表1に示した。密着性試験はゴバン目セロテープ剥離試験を行い1×1mmの100個のマス目之内、剥離せずに残ったマス目数を表示した。耐水性試験は沸水中に30分間浸漬し、皮膜の状態を目視観察した。

【0026】実施例4

攪拌装置付き反応容器に、エポキシ当量475のビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製 エピコート1001）590部、メチルエチルケトン100部を入れ、約80℃に加熱し、エポキシ樹脂を溶解させる。完全に溶解したら乾燥空気を導入し、水とメチルエチルケトンを溜出させる。その後に温度を100℃に昇温し、ポリアゼライン酸無

水物105部を添加しこの温度を保って約4時間反応を続け、酸価約50（mg KOH/g）の変性エポキシ樹脂を得た。60℃まで冷却し、ジメチルエタノールアミン55部を添加し、水溶性変性エポキシ樹脂を得た。これに、水溶性アクリル樹脂（ジョンソンポリマー社製 ジョンクリル587のトリエチルアミン中和物）の固体分700部及び水溶性メラミン樹脂（三井サイアナミッド社製 サイマル303）の固体分430部を添加し、不揮発分が60重量%となるように精製水を添加し、水溶性樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液をスズめっき鋼板に、ロールコータを用い乾燥塗膜厚が10μmとなるように、200℃5分間焼き付けを行ない、物性試験を行い、その結果を表1に示した。密着性試験はゴバン目セロテープ剥離試験を行い1×1mmの100個のマス目之内、剥離せずに残ったマス目数を表示した。耐水性試験は沸水中に30分間浸漬し、皮膜の状態を目視観察した。

【0027】実施例5

攪拌装置付き反応容器に、エポキシ当量475のビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製 エピコート1001）171部、メチルエチルケトン50部を入れ、約80℃に加熱し、エポキシ樹脂を溶解させる。完全に溶解したら乾燥空気を導入し、水とメチルエチルケトンを溜出させる。その後に温度を100℃に昇温し、ポリアゼライン酸無水物30.6部を添加しこの温度を保って約4時間反応を続け、酸価約50（mg KOH/g）の変性エポキシ樹脂を得た。60℃まで冷却し、水溶性アクリル樹脂（ジョンソンポリマー社製 ジョンクリル587）の固体分150部、A-TMPT（新中村化学社製）の固体分84部、A-400G（新中村化学製）166部及びダロキュア-1173の6部を添加し、不揮発分が60重量%となるようにn-ブタノールを添加し、紫外線硬化性樹脂溶液を得た。得られた紫外線硬化性樹脂溶液を、銅張り積層板に#20のバーコータで塗布し、120℃3分間乾燥を行った後、フォトマスクを介して100mJ/cm²の紫外線を露光した後、0.5%炭酸ナトリウム水溶液により現像を行ない、硬化皮膜に関して物性試験を行い、その結果を表1に示した。密着性試験はゴバン目セロテープ剥離試験を行い1×1mmの100個のマス目之内、剥離せずに残ったマス目数を表示した。耐水性試験は沸水中に30分間浸漬し、皮膜の状態を目視観察した。

【0028】比較例1

攪拌装置付き反応容器に、エポキシ当量470のビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製 エピコート1001）452部、メチルエチルケトン100部を入れ、約80℃に加熱し、エポキシ樹脂を溶解させる。完全に溶解したら乾燥空気を導入し、水とメチルエチルケトンを溜出させる。

その後に温度を100℃に昇温し、ポリアゼライン酸無水物130部を入れ、エポキシ樹脂及び酸無水物を融解混合させる。均一になつたら触媒としてジメチルベンジルアミン1、20部を添加し、この温度を保つて約3時間反応を続けたところ、増粘し攪拌不能となった。

【0029】比較例2

攪拌装置付き反応容器に、アクリル樹脂（ジョンソンポリマー社製 ジョンクリル586）の固形分270部、メラミン樹脂（日立化成社製 メラン22）の固形分190部を添加し、不揮発分が60重量%となるようにn-ブタノールを添加し樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液をスズめっき鋼板に、ロールコータを用い乾燥塗膜厚が10μmとなるように、200℃5分間焼き付けを行ない、物性試験を行い、その結果を表1に示した。密着性試験はゴバン目セロテープ剥離試験を行い1×1mmの100個のマス目の内、剥離せずに残ったマス目数を表示した。耐水性試験は沸水中に30分間浸漬し、皮膜の状態を目視観察した。

【0030】比較例3

攪拌装置付き反応容器に、水溶性アクリル樹脂（ジョンソンポリマー社製 ジョンクリル587のトリエチルアミン中和物）の固形分240部、水溶性メラミン樹脂（三井サイアナミッド社製 サイメリ303）の固形分180部を添加し、不揮発分が60重量%となるように精製水を添加し樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液をスズめっき鋼板に、ロールコータを用い乾燥塗膜厚が10μmとなるように、200℃5分間焼き付けを行ない、物性試験を行い、その結果を表1に示した。密着性試験はゴバン目セロテープ剥離試験を行い1×1mmの100個のマス目の内、剥離せずに残ったマス目数を表示した。耐水性試験は沸水中に30分間浸漬し、皮膜の状態

を目視観察した。

【0031】比較例4

攪拌装置付き反応容器に、アクリル樹脂（ジョンソンポリマー社製 ジョンクリル586）の固形分150部、A-TMPT（新中村化学社製）製の固形分84部、A-400G（新中村化学製）166部及びダロキュア-1173の6部を添加し、不揮発分が60重量%となるようにn-ブタノールを添加し、紫外線硬化性樹脂溶液を得た。得られた紫外線硬化性樹脂溶液を、銅張り積層板に#20のバーコータで塗布し、120℃3分間乾燥を行つた後、フォトマスクを介して100mJ/cm²の紫外線を露光した後、0.5%炭酸ナトリウム水溶液により現像を行ない、硬化皮膜に関して物性試験を行い、その結果を表1に示した。密着性試験はゴバン目セロテープ剥離試験を行い1×1mmの100個のマス目の内、剥離せずに残ったマス目数を表示した。耐水性試験は沸水中に30分間浸漬し、皮膜の状態を目視観察した。

【0032】比較例5

攪拌装置付き反応容器に、エポキシ当量190で分子内に実質的にアルコール性水酸基を有しないビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製 エピコート820）600部、ポリアゼライン酸無水物180部を入れ、100℃において約4時間攪拌した。室温まで冷却した後、酸価の測定を行つたところ、約155(mg KOH/g)の酸価を示した。このことは、酸無水物とエポキシ樹脂の半エステル化反応が進行していないことをしめた。

【0033】

【表1】

表1

評価項目	実施例3	実施例4	実施例5	比較例2	比較例3	比較例4
密着性	100/100	100/100	100/100	0/100	0/100	0/100
耐水性	良好	良好	良好	白化	白化	白化

【0034】

【発明の効果】本発明は、エポキシ樹脂中のアルコール性水酸基を酸無水物に付加させてなるカルボキシル基含有エポキシ樹脂及びそれを中和してなる水溶性エポキシ

樹脂及びそれらを含有する硬化性樹脂組成物に関するものである。これらを用いることにより、密着性、硬化性

が良好で、皮膜形成材料として好適に用いられる樹脂及び樹脂組成物を提供するものである。

フロントページの続き

(51) Int.C1.⁵
G 03 F 7/027
H 05 K 3/06

識別記号 515
厅内整理番号 9019-2H
6921-4E

F 1

技術表示箇所

(72)発明者 中村 正
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

(72)発明者 山本 雅子
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内